

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 59-199705

(43) Date of publication of application : 12.11.1984

(51) Int.CI. C08F 8/12

C08F 12/24

(21) Application number : 58-073859 (71) Applicant : TOYO SODA MFG CO LTD

(22) Date of filing : 28.04.1983 (72) Inventor : FUJIMOTO TERUO, MIYAKI YOSHIYUKI, FUKUDA SANJIYU

(54) PREPARATION OF PHENOL RESIDUE-CONTAINING HIGH POLYMER HAVING NARROW MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled high polymer useful as a resist material for preparing VLSI, having narrow molecular-weight distribution, by polymerizing a monomer whose hydroxyl group of a phenol residue is protected with a saturated aliphatic protecting group having a large volume, eliminating the protecting group.

CONSTITUTION: (A) A monomer (e.g., p-tert-butoxystyrene, etc.) shown by the formula (R1 is H, 1W12C alkyl; R2 and R3 are 1W12C alkyl; R4 is H, or methyl) having a hydroxyl group of a phenol residue protected with a saturated aliphatic protecting group is polymerized using (B) a living anionic polymerization initiator consisting of an organometallic compound (e.g., n-butyl lithium, etc.), and the saturated aliphatic protecting group is eliminated, to give the desired high polymer. The elimination of the protecting group is preferably carried out by dropping hydrochloric acid, etc. to the polymer in a solvent such as dioxane, etc. under heating, so that the ether bond of the protecting group is cleaved.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59-199705

⑫ Int. Cl.³
 C 08 F 8/12
 12/24

識別記号

庁内整理番号
 7308-4 J
 7016-4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月12日
 発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ フェノール残基を有する狭分散高分子の製造方法

⑤ 特 願 昭58-73859
 ⑥ 出 願 昭58(1983)4月28日
 ⑦ 発明者 藤本輝雄
 長岡市学校町1丁目4番18号

⑧ 発明者 宮木義行
 長岡市北山2丁目34番地6
 ⑨ 発明者 福田三寿
 德山市大字下上1013番地11
 ⑩ 出願人 東洋曹達工業株式会社
 新南陽市大字富田4560番地

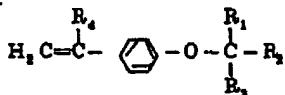
明細書

1. 発明の名称

フェノール残基を有する狭分散高分子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) フェノール残基の水酸基が飽和脂肪族系保護基により保護された下記一般式で示されるモノマーを



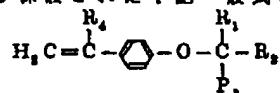
(但し、式中 R₁ は水素又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、 R₂、 R₃ は各々炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、 R₄ は水素又はメチル基を示す。)

有機金属化合物からなるリビングアニオン重合開始剤を用いて重合した後、飽和脂肪族系保護基を脱離させることを特徴とするフェノール残基を有する狭分散高分子の製造方法。

(2) 有機金属化合物が、ローブチルリチウム、 sec-ブチルリチウム、 tert-ブチルリチウム、 2-メチルブチルリチウム、ナトリウムナフタレ

ン、リチウムナフタレンナトリウムアントラセン、 β-メチルステレンテトラマーナトリウム又はナトリウムビフェニルである特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(3) フェノール残基の水酸基が飽和脂肪族系保護基により保護された下記一般式のモノマー及び

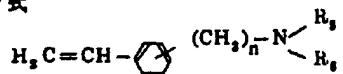


(但し、式中 R₁ は水素又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、 R₂、 R₃ は各々炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、 R₄ は水素又はメチル基を示す)

これと共重合可能なモノマーをブロック共重合させた後、フェノール残基の保護基を脱離させることを特徴とするフェノール残基を有する狭分散ブロック共重合体の製造方法。

(4) 共重合可能なモノマーがブタジエン、イソブレン、ペンタジエン、シクロヘキサジエン等のジエン系モノマー、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル等の不飽和カルボン酸エチル、ステレン、 β-メチルステレン、ビニルトルエン、

ジフェニルブタジエン等の芳香族環をもつモノマー、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン等のビニルピリジン類、ビニルピリミジン類、ビニルキノリン類、ビニルカルバゾール類、ビニルイミダゾール類又は一般式



(n = 1 ~ 3、 R₁、 R₂ は各々炭素数が 1 ~ 12 のアルキル基) で表わされる o-, m-, p-, N,N-ジアルキルアミノアルキレン-ステレン誘導体である特許請求の範囲第(5)項に記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、フェノール性残基の水酸基が飽和脂防族系保護基によって保護されたモノマーをリビングアニオン重合法により重合した後、保護基を脱離させることを特徴とするフェノール残基を有する狭分散高分子の製造方法に関する。

分子量分布の狭いフェノール残基を有する高分子は、超 LSI の製造に必要なレジスト材や高解

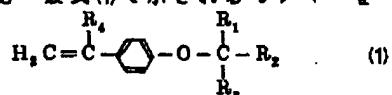
像のリソグラフィー用材料として利用することができるが、これまでその実用的な合成方法が見出されていない。分子量分布の狭い高分子を製造する方法として、一般に、リビングアニオン重合法が用いられるが、実際に、これによって得られた分子量分布の狭いポリイソブレン、ポリスチレン、ポリ(エーメチルスチレン) 等は高分子標準試料や LSI 製造用のレジスト材として利用されている。ところが、フェノール残基を有するモノマーの場合、プロトンがカルバニオンによって容易に引抜かれるため、それらの重合はリビングアニオン重合法によって行うことはできない。

一方、分子量分布の狭いポリスチレンを原料として、その分子量分布を広げないで、芳香族環に水酸基を導入することは極めて困難である。最近、tert-ブチルジメチルシランによってオーピニルフェノールの水酸基を保護すれば、リチウムナフタレン等の開始剤を用いてリビングアニオン重合が可能となることが報告されているが（高分子学会予稿集、31巻、1149 ページ）、この場合、

p-ビニルフェノキシ tert-ブチルジメチルシランは精製が難しいこととその合成に必要な tert-ブチルジメチルシリルクロリドが極めて高価であることが実用的な難点となっている。

本発明者は飽和脂防族系保護基によってフェノール残基の水酸基を保護して得たモノマーについてリビングアニオン重合を試みた結果、tert-ブチル基等の体積の大きな基を保護基として用いれば、リビングアニオン重合が可能になることを見出し本発明に到達したものである。

すなわち、本発明の第 1 の目的はフェノール残基の水酸基が飽和脂防族系保護基により保護された下記一般式(1)で示されるモノマーを



但し、式中 R₁ は水素又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、 R₂、 R₃ は各々炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、 R₄ は水素又はメチル基を示す)

有機金属化合物からなるリビングアニオン重合開始剤を用いて重合した後、飽和脂防族系保護基

を脱離させることを特徴とするフェノール残基を有する狭分散高分子の製造方法を提供するものであり、更に第 2 の目的は前記一般式(1)で示されるモノマーと共重合可能なモノマーとを共重合させた後、フェノール残基の保護基を脱離させることを特徴とするフェノール残基を有する狭分散ブロック共重合体の製造方法を提供することにある。

前記一般式(1)で示されるモノマーは、ローブチルリチウム、 sec-ブチルリチウム、 tert-ブチルリチウム、 2-メチルブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、リチウムナフタレン、ナトリウムアントラゼン、ローメチルスチレンテトラマーナトリウム、ナトリウムビフェニル等公知のリビングアニオン重合開始剤を用いて、芳香族炭化水素、環状エーテル、脂防族炭化水素（一般には、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、ローベキサン、シクロベキサン等が用いられる）中、真空もしくは窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気化で重合を行うことができ、高収率で、分子量分布が狭くしかもあらかじめ計算された分

子量に近い高分子を与える。このようにして得られた高分子のエーテル結合は、その試料の分子量分布を広げることなく、容易に化学反応により切断でき、その結果、分子量分布の狭いフェノール残基を有する高分子を得ることができる。

フェノール残基の水酸基がメチル基あるいはエチル基のような体積の比較的小さなもので保護された場合、酸素原子の保護は十分ではなく、これとカルバニオンとの相互作用を完全に消すことはできない。このためこれらを重合して、分子量分布が狭くしかも目的とする分子量をもつ高分子を得ることは難しい。本発明では、その保護基に体積の大きなものを用いることによって、このような問題を解決していることが特徴である。

本発明で用いられるモノマーのフェノール残基の保護基は、飽和脂肪族系である必要がある。この理由は、その保護基に2重結合が存在した場合、重合時にその2重結合がカルバニオンの攻撃を受けるのを防ぐのが難しくなるからである。このような場合、得られた試料の分子量分布が広くなる

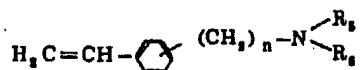
ばかりでなく、試料全体がゲル化してしまうこともある。

前記一般式(1)で示されるモノマーは、重合に先立って、通常の減圧蒸溜により精製した後、ベンゾフェノンナトリウム等の精製剤を用いてモノマー中に含まれる不純物を除去することが好ましい。さらに、引き続いて、トリフェニルメチルリチウムとリチウムプロマイドの混合物を用いて精製することが望ましい。

前記一般式(1)で示されるモノマーから得られた重合体の保護基のエーテル結合を切断しフェノール残基をもつ高分子とする反応は、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル等の溶媒中加熱下塩酸または臭化水素酸を滴下することによって容易に行うことができる。あるいは、無水の1,1、1-トリフルオロ酢酸または酢酸と臭化水素酸の混合物またはトリメチルシリルヨウ化ドの四塩化炭素あるいはクロロホルム溶液を用いて比較的低い温度で行うことができる。これらの反応中、高分子の主鎖が切断されたり、分子間

に架橋反応が起こることはほとんど無く、最終的に分子量分布の狭いフェノール残基を有する高分子を得ることが可能である。

また、前記一般式(1)で示されるモノマーは、前述のリビングアニオン重合開始剤と重合溶媒を用いて、アタジエン、イソブレン、ベンタジエン、シクロヘキサジエン等のジエン系のモノマー、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸エ斯特爾類、ステレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、ジフェニルブタジエン等の芳香族環をもつモノマー、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン等のビニルピリジン類、ビニルピリミジン類、ビニルキノリン類、ビニルカルバソール類、ビニルイミダゾール類、



(n=1~3, R₃、R₄は各々炭素数が1~12のアルキル基)であらわされる。o、m、p-、N,N-アルキルアミノアルキレン—ステレン誘導体

類とブロック共重合を容易に行なうことが可能である。このようにして得られたブロック共重合体のフェノール残基の保護基を前述の方法によって脱離すれば、分子量分布の狭いフェノール残基を有するブロック共重合体を得ることができる。

以上述べたようなフェノール残基をもつ高分子は、超LSI製造用のレジスト材や高解像リングラフィー用の材料として、また分離膜や生体医用材料として広範囲な用途を有するものである。

以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例1

p-ブロムステレンをエーテル中でマグネシウムと反応させた後、テトラヒドロフラン中で、

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ を作用させp-tert-アブトキシスチレンを得た。このモノマーを減圧蒸溜した後、ベンゾフェノンナトリウムを用いて精製し、さらにトリフェニルメチルリチウムとリチウムプロマイドの混合物で処理し真空蒸溜を行った。このように精製したモノマー10gとsec-アブチルリチウム 2.2×10^{-4} molとナトリウム

銀を通して精製したベンゼン中に投じ、重合を行ったところ約9.8 gの生成物が得られた。この重合生成物の数平均分子量を膜浸透圧法により測定したところ 4.51×10^4 g/molとなり、そのGPC溶離曲線は單一ピークであり、GPC/光散乱法により求めた重量平均分子量は 4.60×10^4 g/molであった。このように、重合は予定どおり行われ分子量の均一な試料が得られたことが分った。

得られたポリ(p-tert-ブトキシスチレン)4.0 gをアセトン400mℓに溶解し、60 ℃、攪拌下、この溶液に過酸化水素酸を少量加えて加水分解を開始させ、この後、適当量の希薄過酸化水素水溶液を加えて6時間放置した。アセトンを蒸留して追い出し、残った高分子の沈殿を洗浄後乾燥したところその重量は27 gであった。このようにして得られた高分子の数平均分子量は 3.10×10^4 g/mol、GPC/光散乱法により求めた重量平均分子量は 3.20×10^4 g/molであり、そのGPC溶離曲線は單一ピークを示した。また、その元素分析

分析は、炭素79.7%、水素6.8%、酸素13.5%（いずれも重量%）とポリ(p-ビニルフェノール）に対する計算値に近く、赤外吸収スペクトルにおいてもポリ(p-ビニルフェノール）に予想される吸収バンドが現われた。これらの結果から、最終的に分子量分布の狭いポリ(p-ビニルフェノール）が得られたことは明らかである。

実施例2.

p-ブロムオーメチルスチレンをエーテル中でマグネシウムと反応させた後、テトラヒドロフラン中で $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ を作用させ、

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ の構造のモノマーを得た。実施例1と同様に精製したこのモノマー14 gを開始剤にsec-ブチルリチウム 2.1×10^{-4} molを用いて実施例1と同様に重合したところ約9.5 gの生成物が得られた。この重合生成物の数平均分子量は 6.5×10^4 g/mol、重量平均分子量は 6.7×10^4 g/molであり、GPC溶離曲線は單一ピークを示した。

このポリマーを無水の1,1,1-トリフルオロ酢酸を用い室温で約3時間処理した後、水に注いで沈殿物を回収し、洗浄、乾燥を行った。得られた試料の分子量を測定したところ数平均分子量と重量平均分子量はそれぞれ 4.3×10^4 g/molと 4.5×10^4 g/molであった。この元素分析値は、炭素80.0%、水素7.8%、酸素12.2%（いずれも重量%）とポリ(p-ヒドロキシオーメチルスチレン）に対する計算値に近く、赤外吸収スペクトルにおいてもこのポリマーに予想される吸収バンドが現われた。これらの結果から最終的に分子量分布の狭いポリ(p-ヒドロキシオーメチルスチレン）が得られたことは明らかである。

実施例3.

ナトリウム銀を通して精製したベンゼン中で、sec-ブチルリチウム 3.2×10^{-4} molを開始剤に用いて、ステレン7.0 gと実施例1で得られたp-tert-ブトキシスチレン8.5 gを2段階で投入してプロック共重合を行った。重合に先立って、ステレンは水素化カルシウムで乾燥し減圧蒸溜し

た後さらにベンゾフェノンナトリウムで精製し、真空蒸溜を行った。また、p-tert-ブトキシスチレンは実施例1と同様な方法で精製した。重合收率は96%であった。得られたプロック共重合体の数平均分子量は 4.7×10^4 g/molで、このGPC溶離曲線は狭い单一ピークであった。このようにプロック共重合は予定どおりに行なわれ分子量分布の狭い試料が得られたことが分る。

このプロック共重合体をメチルエチルケトンに溶解し、60 ℃、攪拌下、この溶液に過酸化水素酸を少量加えて加水分解を開始させ、この後、適当量の希薄過酸化水素水溶液を加えて6時間放置した。メチルエチルケトンを追い出すことによって生じた沈殿をメタノールで洗浄、乾燥して得られた試料の数平均分子量は 3.9×10^4 g/molであり、GPC溶離曲線は狭い单一ピークであった。この試料の赤外吸収スペクトルを観察したところtert-ブトキシ基に由来する吸収バンドは認められず、ステレンとp-ビニルフェノールのプロック共重合体に予想される赤外吸収スペクトルであること

が分った。また、元素分析値は、炭素 86.4 %、水素 7.4 %、酸素 6.2 % (いずれも重量 %) であり、いずれも予想値に近い値であった。

以上の結果から、分子量分布の狭いステレンと p-ビニルフェノールのブロック共重合体が得られたことは確実である。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社